

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003724

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-231064

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 18.08.1998

(72)Inventor : HAMAMOTO SHUNICHI

HIDAKA ATSUO

NAKADA YUKIO

ABE KOJI

(30)Priority

Priority number : 09226157
10102415Priority date : 22.08.1997
14.04.1998Priority country : JP
JP**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having superior battery characteristic, such as cycle characteristic, electrical capacity and storing characteristic and having superior low-temperature characteristic.

SOLUTION: In a lithium secondary battery formed of a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte formed by dissolving the electrolyte in a nonaqueous solvent, the positive electrode is made of a material containing lithium compound oxide, and the negative electrode is made of a material containing graphite, and the nonaqueous solvent is mainly composed of annular carbonate and chained carbonate, and the nonaqueous solvent includes 0.1-4 wt.% of 1,3-propanesultone and/or 1,4-buthanesultone.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3724

(P2000-3724A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-231064

(22) 出願日 平成10年8月18日(1998.8.18)

(31) 優先権主張番号 特願平9-226157

(32) 優先日 平成9年8月22日(1997.8.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-102415

(32) 優先日 平成10年4月14日(1998.4.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 日高 教男

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 仲田 幸夫

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れ、しかも低温特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に0.1重量%以上4重量%以下の1,3-プロパンスルクトンおよび/または1,4-ブタンスルクトンが含有されているリチウム二次電池、およびそれに用いられる非水電解液に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に 0.1 重量%以上 4 重量%以下の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 1, 4-ブタンスルトンが含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 10 重量%以上 70 重量%以下であり、前記鎖状カーボネートの含有量が 30 重量%以上 90 重量%以下であり、前記 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 1, 4-ブタンスルトンの含有量が 0.1 重量%以上 4 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記グラファイトの格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 3.35~3.40 オングストローム (Å) である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極およびグラファイトを含む材料からなる負極を備えたリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液は非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液であって、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に 0.1~4 重量%の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 1, 4-ブタンスルトンが含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 8】 前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 10 重量%以上 70 重量%以下であり、前記鎖状カーボネートの含有量が 30 重量%以上 90 重量%以下であり、前記 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 1, 4-ブタンスルトンの含有量が 0.1 重量%以上 4 重量%以下であることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 9】 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム二次電池用非水電

液。

【請求項 10】 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 11】 前記グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛である請求項 7 記載のリチウム二次電池用非水電解液。

10 【請求項 12】 前記グラファイトの格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 3.35~3.40 オングストローム (Å) である請求項 7 記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、電池のサイクル特性や、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池およびこれに用いる非水電解液に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、携帯化が進んでおり、それらの駆動電源として、高エネルギー密度の電池、特に二次電池の開発が求められている。その有力な候補として、正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などのリチウム含有複合酸化物が高い起電力が取り出せるため正極材料として注目され、また負極にはコークス、黒鉛などの炭素材料がデンドライト状の電析リチウムの成長による正極との短絡、負極からのリチウムの脱落がないため、金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に替わる高性能且つ高い安全性を有する負極材料としてますます注目されるようになってい

【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記炭素材料を負極に用いた場合には、充放電サイクル数とともに炭素負極上において、電解液として用いられる非水溶媒が分解して電池容量が次第に低下するという問題点があった。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】 特に、正極として前記リチウム含有複合酸化物を用い、負極として天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池においては、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度によっては電気容量やサイクル特性が低下するという問題点があった。この炭素材料の剥離は、電解液中の非水溶媒が充電時に分解することにより起こるのではないかと考えられ、この剥離をもたらす非水溶媒の分解は、炭素材料と電解液との界面における非水溶媒の電気化学的還元起因するものと考えられている。

【0005】 例えば、非水溶媒として環状カーボネート (E

C) のような環状カーボネートを用いたような場合には、充放電を繰り返す間に非水溶媒の分解が起こり、電池性能の低下が起こる。なかでも、融点が低くて誘電率の高いプロピレンカーボネート (PC) は、低温においても高い電気伝導度を有しているため非水溶媒として好ましいが、高結晶化された黒鉛を負極材料として用いるような場合には、PC の分解が顕著となり、リチウム二次電池用の電解液としては使用できなかった。

【0006】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池およびこれに用いる非水電解液を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に 0.1 重量%以上 4 重量%以下の 1, 3-プロパンスルトンおよび/または 1, 4-ブタンスルトンが含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。また、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極およびグラファイトを含む材料からなる負極を備えたリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液は非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液であって、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に 0.1~4 重量%の 1, 3-プロ

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における非水溶媒は、主成分として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートが含有される。前記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびブチレンカーボネート (BC) から選ばれる少なくとも一種以上であることが好ましい。

【0009】また、前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) から選ばれる少なくとも一種以上であることが好ましい。

【0010】本発明におけるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 10 重量%以上 70 重量%以下であり、前記鎖状カーボネートの含有量が 30 重量%以上 90 重量%以下であることが好ましく、また、1, 3-プロパンスルトンおよび/または 1, 4-ブタンスルトンの含有量が 0.1 重量%以上 4 重量%以下であることが好ましい。

【0011】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常 0.1~3M、好ましくは 0.5~1.5M の濃度で溶解されて使用される。

【0012】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1, 3-プロパンスルトンおよび/または 1, 4-ブタンスルトンを溶解することにより得られる。

【0013】二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0014】例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0015】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃~250℃程度の温度で 2 時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0016】負極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有するグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 3.35~3.40 Å (オングストローム) である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0017】本発明において、電解液中に含有される 1, 3-プロパンスルトンおよび/または 1, 4-ブタンスルトンは、炭素材料表面での不動態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不動態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。

【0018】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極および

10

20

30

40

50

ロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0019】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらは、本発明を何ら限定するものではない。

【0020】実施例1

〔電解液の調製〕プロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）とを重量比1：1となるように調製し、さらに1，3-プロパンスルホン（PS）を0.1重量%となるように加えた。これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した。

【0021】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕LiCoO₂（正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリテトラフルオロエチレン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。天然黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。この場合、正極と負極の電気容量がほぼ同じになるように調整した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（25℃）において、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初回の充電容量は、415mAh/g炭素、放電容量は319mAh/g炭素であり、EC/DMC（1/1）を電解液に用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、充放電50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は82.3%であった。その結果を表1に示す。これとは別に、室温（25℃）において、定電流及び定電圧0.8mAで終止電圧4.2Vまで5時間充電した後、-20℃にして定電流0.8mAで終止電圧2.7Vまで放電した。このときの初期放電容量は室温との初期放電容量比で88%であった。

【0022】実施例2～実施例5

正極活物質、負極活物質および電解液組成を表1記載のようにした以外は実施例1と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

【0023】実施例6

正極活物質をLiCoO₂からLiMn₂O₄に代えて、電解液組成を表1記載のようにした以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

【0024】実施例7

負極活物質を天然黒鉛から人造黒鉛〔大阪ガス化学（株）製 MCMB〕に代え、電解液組成を表1記載のようにした以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して充放電試験を行った。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表1に示す。

【0025】比較例1

電解液組成をEC/DMC（重量比1/1）となるようにした以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して充放電試験を行った。初回の充電容量は、411mAh/g炭素、放電容量は326mAh/g炭素であった。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。さらに-20℃での初期放電容量は室温との初期放電容量比で62%であった。

【0026】比較例2

電解液組成をPC/DMC（重量比1/1）となるようにした以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して充放電試験を行った。しかしながら、この場合には初回充電時に電解液が分解して充電できなかった。結果を表2に示す。

【0027】実施例8

1，3-プロパンスルソンの添加量を1重量%とし、非水溶媒をEC-DMC（重量比1/2）とした以外は実施例1と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

【0028】実施例9

1，3-プロパンスルソンの添加量を3重量%とした以外は実施例8と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

【0029】実施例10

1，3-プロパンスルソンの代わりに、4-ブタンスルソンを3重量%添加した以外は実施例8と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

【0030】実施例11

正極活物質としてLiMn₂O₄を使用した以外は実施例9と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室温下、50サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。

【0031】実施例12

1，3-プロパンスルソンの代わりに、4-ブタンスルソンを3重量%添加した以外は実施例11と同様な方法により、コイン電池を作製し、電池特性を測定した。室

温下、50サイクル後の放電容量維持率を表3に示す。
 なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨
 から容易に置換可能な様々な組み合わせが可能である。
 特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるもの
 ではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するもの
 であるが、本発明は円筒型、角型の電池にも適用され
 る。

* 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、
 電気容量、保存特性などの電池特性に優れ、しかも低温
 特性に優れたリチウム二次電池を提供することができ
 る。

【0033】

* 【表1】

	正極 活物質	負極 活物質	電解液組成 (重量比)	50サイクルの 放電容量 維持率 %
実施 例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-DMC(0.1/49.95/49.95)	82.3
実施 例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-DMC(1/49.5/49.5)	87.2
実施 例 3	LiCoO ₂	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-DMC(4/32/64)	88.9
実施 例 4	LiCoO ₂	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-DEC(1/49.5/49.5)	85.2
実施 例 5	LiCoO ₂	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-MEC(1/49.5/49.5)	87.6
実施 例 6	LiMn ₂ O ₄	天然黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-MEC(1/49.5/49.5)	86.4
実施 例 7	LiCoO ₂	人造黒鉛	1M LiPF ₆ PS-PC-EC-DMC(1/20/19/60)	86.5

【0034】

※ ※ 【表2】

	正極 活物質	負極 活物質	添 加 剤	添加 量 wt%	電解液組成 (重量比)	50サイクルの 放電容量 維持率 %
比較 例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	な し	0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/1)	84.5
比較 例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	な し	0	1M LiPF ₆ PC-DMC(1/1)	充放電 不可

【0035】

50 【表3】

	正極 活物質	負 極 活物質	添 加 剤	添加 量 wt%	電解液組成 (重量比)	50℃での 放電容量 維持率 %
実施 例 8	LiCoO ₂	天然黒 鉛	1,3-プロパンスルホン	1.0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/2)	92.8
実施 例 9	LiCoO ₂	天然黒 鉛	1,3-プロパンスルホン	3.0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/2)	94.7
実施 例10	LiCoO ₂	天然黒 鉛	1,4-ブタンスルホン	3.0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/2)	93.6
実施 例11	LiMn ₂ O ₄	天然黒 鉛	1,3-プロパンスルホン	3.0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/2)	95.5
実施 例12	LiMn ₂ O ₄	天然黒 鉛	1,4-ブタンスルホン	3.0	1M LiPF ₆ EC-DMC(1/2)	95.2

フロントページの続き

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA03 AA04 BB05 BC06
BD03

5H014 AA06 BB06 EE01 HH01 HH08

5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ07 AK03

AL06 AM02 BJ03 DJ08 HJ02

HJ13